

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-222805

(43)Date of publication of application : 12.08.1992

(51)Int.Cl.

C08F214/18
B01F 17/52
C08F220/22
C09G 1/00
C09K 3/00

(21)Application number : 02-405550

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 25.12.1990

(72)Inventor : TANAKA KAZUYOSHI
HASHIMOTO YUTAKA
KAMEI MASAYUKI

(54) SURFACTANT, ANTIFOULING TREATMENT AGENT AND POLISHING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a surfactant, antifouling treatment agent or polishing agent good in leveling nature, water-repellent durability and antifouling nature, to be applied on automotive bodies, etc., comprising a copolymer made up of, as the essential components, fluorine-contg. unsaturated monomer and crosslink-contg. unsaturated monomer.

CONSTITUTION: A copolymerization is made between, as the essential components, (A) a fluorine-contg. unsaturated monomer [e.g. β -acryloxyethyl(N- propylperfluorooctylsulfonamide)] and (B) a crosslink-contg. ethylenic unsaturated monomer (e.g. dicyclopentadienyloxyethyl methacrylate), and, where appropriate, (C) a crosslinkable ethylenic unsaturated monomer (e.g. dicyclopentenyl acrylate) and (D) a polyorganosiloxyl group-contg. ethylenic unsaturated monomer (e.g. polydimethylmonovinylsiloxane), thus giving a copolymer for use as the objective surfactant or antifouling treatment agent. The other objective polishing agent can be obtained by incorporating this copolymer with e.g. wax.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-222805

(43)公開日 平成4年(1992)8月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 214/18	MKK	7602-4 J		
B 01 F 17/52		6345-4 G		
C 08 F 220/22	MMT	7242-4 J		
C 09 G 1/00	A	7330-4 H		
	Z	7330-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平2-405550	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成2年(1990)12月25日	(72)発明者	田中 一義 大阪府堺市竹城台2丁1番20-201

(72)発明者 橋本 豊
大阪府堺市桃山台4丁21番4-208
(72)発明者 鶴井 政之
大阪府堺市新金岡町3-4-1-201
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 界面活性剤、防汚処理剤及び艶出し剤

(57)【要約】

【目的】 レベリング性の優れた艶出し剤を得る。
【構成】 β -アクリロキシエチル (N-プロピルバーフレオロオクチルスルホンアミド) と、ジシクロペニルアクリレートと、ジシクロベンテンニルアクリレートと、ポリジメチルモノビニルシロキサンとを重量比 5.6 / 3.6 / 5 / 3 で重合せしめた共重合体 1 重量部と、カルナバロウワックス 5 重量部と、ポリテトラフルオロエチレン 1.4 重量部と、ターベン 8.0 重量部とを混合した液状艶出し剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素原子含有エチレン性不飽和单量体(A)と、橋状結合を含有するエチレン性不飽和单量体(B)とを必須成分として重合してなる共重合体からなる界面活性剤。

【請求項2】 エチレン性不飽和单量体(B)が、ジシクロアルカニル(メタ)アクリレートである請求項1記載の界面活性剤。

【請求項3】 共重合体が、单量体(A)と单量体(B)と架橋性エチレン性不飽和单量体(C)との共重合体である請求項1又は2項記載の界面活性剤。

【請求項4】 共重合体が、单量体(A)と单量体(B)とボリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和单量体(D)との共重合体である請求項1又は2項記載の界面活性剤。

【請求項5】 共重合体が、单量体(A)と单量体(B)と架橋性エチレン性不飽和单量体(C)とボリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和单量体(D)との共重合体である請求項1又は2項記載の界面活性剤。

【請求項6】 請求項1記載の共重合体からなる防汚処理剤。

【請求項7】 請求項1記載の共重合体を含有してなる艶出し剤。

【請求項8】 請求項1記載の共重合体と、ワックスとからなる艶出し剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、界面活性剤、防汚処理剤及び艶出し剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 特開昭63-54410号公報には、フッ素原子含有エチレン性不飽和单量体と、炭素数8以上の直鎖状あるいは分岐を有するアルキル基を含有するエチレン性不飽和单量体との共重合体が記載され、また特開昭63-54411号公報には、フッ素原子含有エチレン性不飽和单量体と、炭素原子数16以上のアルキル基を含有するエチレン性不飽和单量体とを共重合して成るワックス用表面改質剤が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記表面改質剤は、レベリング性が悪く、自動車のワックス用の様に、高度のレベリング性能が要求される用途では効果が不充分であった。

【0004】 また撥水耐久性や防汚性も不充分であるという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明等は上記実情にかんがみて鋭意検討したところ、炭素原子数8以上の直鎖状又は分岐状アルキル基を含有するエチレン性不

10

20

20

30

30

40

50

飽和单量体の代わりに橋状結合を含有するエチレン性不飽和单量体を導入すると、レベリング性、撥水耐久性と防汚性が向上し、更にそこに架橋性エチレン性不飽和单量体を導入すると、より撥水性、撥水耐久性並びに撥油性が向上し、更に又ボリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和单量体を共重合モノマーとして導入すると、よりレベリング性、撥水性、撥油性が向上することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち本発明は、フッ素原子含有エチレン性不飽和单量体(A)と、橋状結合を含有するエチレン性不飽和单量体(B)と必須成分として重合してなる共重合体からなる界面活性剤、更にそこに、架橋性エチレン性不飽和单量体(C)及び/又はボリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和单量体(D)とを重合せしめてなる共重合体からなる界面活性剤、該共重合体からなる防汚処理剤、及び該共重合体を含有してなる艶出し剤に関する。

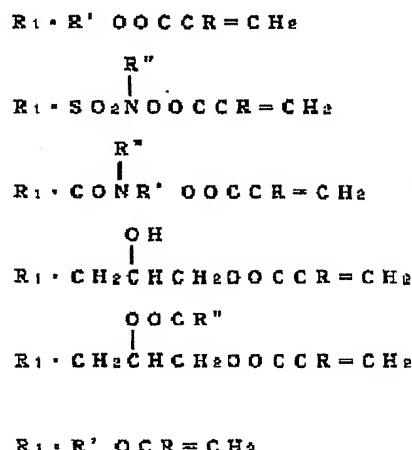
【0007】 本発明に用いられるフッ素原子含有エチレン性不飽和单量体(A)としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばボリフルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレート、フマレート、 α -オレフィン等を挙げることができる。

【0008】 中でも、パーフルオロアルキル基を有し、フッ素原子含有量が5~80重量%、中でも10~70重量%のパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和重量体が好ましい。

【0009】 フッ素原子含有エチレン性不飽和重量体(A)は、次のような一般式で示すことができる。

【0010】

【化1】



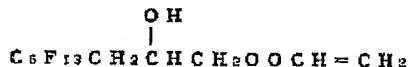
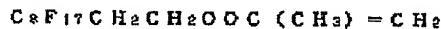
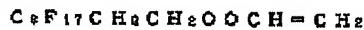
【0011】 [但し、R₁は炭素原子数4~21のパーフルオロアルキル基又はボリフルオロアルキル基を示し、R'は水素原子又はメチル基を示し、R''は炭素原子数1~10のアルキル基を示し、R''は水素原子又は炭素原子数1~10のアルキレン基を示す。] 上記の一般

3

式で示されるフッ素原子含有エチレン性不飽和重量体(A)としては、具体的には例えば次のようなものが使用できる。

【0012】

【化2】



【0013】以後、アクリレート及びメタアクリレート化合物をまとめ、(メタ)アクリレート化合物と総称する。橋状結合とは、例えば樟腦の様に一つの環に橋わたしをした結合を言う(共立出版株式会社「化学大辞典2 参照)。

【0014】本発明に係る橋状結合を含有するエチレン性不飽和單量体(B)としては、例えばジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。單量体(B)の中でも特に好適なものとしては、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどの分子内に環状構造を有し、かつホモポリマーのガラス転移温度が100℃を超える(メタ)アクリルエステル類が挙げられる。

【0015】本発明の界面活性剤における共重合体の單量体(A)と(B)の重合割合は特に制限されないが、通常單量体(A)100重量部当たり、單量体(B)25~400重量部、中でも得られる共重合体の撥水撥油性と防汚性に優れる点で特に45~100重量部であることが好ましい。

【0016】本発明の界面活性剤は、單量体(A)と單量体(B)のみの共重合体であっても良いが、(A)と(B)とからなる共重合体の塗膜より高度の撥水撥油性、撥水耐久性を有する塗膜を得るために、前記單量体(A)と單量体(B)とともに架橋性エチレン性不飽和單量体(C)を併用して重合せしめた共重合体が好ましい。

4
しい。單量体(C)の共重合割合は特に制限されないが、單量体(A)100重量部当たり通常1.25~100重量部、中でも撥油性が良好で且つ防汚耐久性にも優れる点で6.25~50重量部用いることが好ましい。

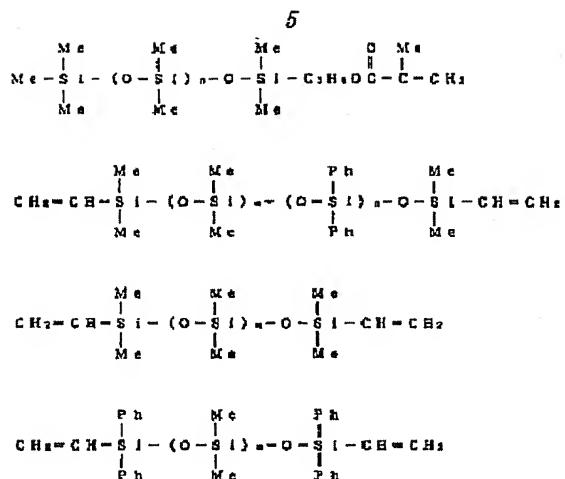
【0017】また(A)と(B)のみの共重合体の塗膜より、より高度のレベリング性、撥水撥油性を有する塗膜を得るために、前記單量体(A)と單量体(B)とともにポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和單量体(D)を併用して重合せしめた共重合体が好ましい。單量体(D)の共重合割合は特に制限されないが、單量体(A)100重量部当たり通常1.25~50重量部、中でも塗膜の滑り性に優れ且つ充分な硬度の塗膜が得られる点で2.5~3.5重量部用いることが好ましい。

【0018】全ての点で格段に優れた効果を奏する界面活性剤を得る場合は、これら單量体(A)~(D)を全て使用して重合した四元共重合体が好ましい。本発明に係る架橋性エチレン性不飽和單量体(C)としては、例えば被処理物との間に付加、あるいは縮合反応により共有結合を形成し得る官能基を有するモノマーあるいは硬化触媒などの作用により、共重合体を三次元硬化せしめる官能基を有するモノマーが広範囲にわたって挙げられるが、例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、エチレンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、更に分子中にエチレン性不飽和結合基を2ヶ以上含有し、しばしば紫外線硬化型樹脂において使用されるウレタンジ(メタ)アクリレート、ポリエステル多官能(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチレン(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。なかでもレベリング性及び光沢を有する塗膜を得るのに好適な架橋性エチレン性不飽和單量体としては、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0019】また、ポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和單量体(D)としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば次のようなものが挙げられる。

【0020】

【化3】



【0021】前記の如く、ポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和單量体(D)は、防汚性及びその耐久持続性を奏する上で特に効果的である。本発明の界面活性剤として用いる共重合体は、必要に応じて上記の單量体(A), (B), (C), (D)以外にこれら以外の單量体を更に併用して製造してもよい。この際に併用できる單量体としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマー、アステレン、p-メトキシスチレン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル化合物が挙げられる。

【0022】本発明の界面活性剤の製造法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの一般的な方法が適用でき、特にその重合法を限定するものではない。重合開始源として、有機過酸化物、アゾ化合物の如き各種の重合開始剤が採用され得る。本発明の界面活性剤、防汚処理剤、及び艶出し剤は原料の重合し得る化合物を適當な有機溶剤に溶かし重合開始源(使用する溶剤に溶ける有機過酸化物、アゾ化合物など)の作用により、目的とする界面活性剤が直接製造され得る溶液重合法が製造法の中でも特に好ましい。分散媒としては單量体を溶解し得るものであればいずれでも良いが、塗装表面を損傷させないターペン、ミネラルスピリット、ケロシン、ソルベントナフサ等の炭化水素系溶剤が特に好ましく、それらの溶剤を用いて溶液重合法により得られた化合物は、その用途に応じて適當な濃度に調製し、直接防汚処理剤として用いることができる。

【0023】本発明の界面活性剤は、均質で欠陥の少ない塗膜を与えるため、そのままで防湿保護剤、油浸入防止剤、防錆剤、電気絶縁剤としても利用が可能である。また、塗料に内添して使用したり、F R P成形時等の金型と成形物との離型剤、消火剤用添加剤、天然皮革や合成皮革シート製の鞄、靴、衣料、自動車シートの防汚処

理加工用として、或いはフロアーポリッシュ用、船舶・航空機のボディー用、サーフボード、スキー用としても使用できる。

【0024】更にまた、本発明の界面活性剤は、乳化重合、懸濁重合の乳化剤としても好適に使用できる。とりわけ非水溶剤中での乳化重合、懸濁重合では、従来の乳化剤を用いた場合に比して、微細で均一な粒子径の樹脂粒子を得ることができる。

【0025】また、本発明の界面活性剤は、例えばワックスと併用して艶出し剤とすることができる。この際に使用できるワックスのうち天然ワックスとしては、例えばカルナバロウ、キャンデリラワックス、ライスワックス、バームワックス、木ロウ等の植物系ワックス、ミツロウ、鯨ロウ、牛脂等の動物系ワックス、モンタンロウ、セレシンワックス、オゾケライト等の鉱物系ワックス、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等の石油系ワックス、合成ワックスとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。これらのものに代えるか、又は併用してシリコン系化合物、例えばジメチルシリコン油(ジメチルシロキサン)、ジエチルシリコン油、メチルフェニルシリコン油、メチル水素シリコン油、ポリシロキサンのアミノ、カルボキシ、エポキシ、ポリエステル、フェノールなどの変性物等のその他の変性シリコン油、石油樹脂、テルペン樹脂、ロジンガム、アクリル樹脂、シリコン樹脂、四フッ化エチレン樹脂等の樹脂ワニス類やフッ素化黒鉛等のワックス代用物質も使用することができる。

【0026】ワックス同志の組み合わせとしては、四フッ化エチレン樹脂とフッ素化黒鉛との組み合わせが好ましい。本発明の界面活性剤とワックスとの混合割合は特に制限されないが、通常ワックス固形分100重量部当たり0.5~2.0重量部、好ましくは2~8重量部であることが好ましい。

【0027】本発明の界面活性剤は、そのままで防汚処理剤として、あるいはワックスと併用して艶出し剤として用いることができるが、これらの塗装面への塗装方法については、特に制限はなく従来公知の方法で塗布することができる。例えばロールコーター、バーコーター、スピニコーター、スプレー、スポンジ、ウエスなどを用いて物品の表面に塗布することができる。ワックスを併用した艶出し剤の場合は塗布に次いで研磨が行われるのが一般的である。

【0028】本発明の界面活性剤、防汚処理剤、艶出し剤は、金属、ガラス、プラスチックス、繊維、木材、竹材などの表面に直接塗布することができるが、好ましくはこれらの基材の上に塗装が施された面に適用される。

【0029】本発明の艶出し剤は、撥水撥油性、防汚性並びにその耐久持続性に特に優れていることから、自動車車体用、航空機機体用、家具用、事務用具用として好ましい。その中でも特に、近年好まれる様になった自動

車車体用の液状ワックスに対しては、従来の固体フッ素系表面改質剤よりも他の成分との混和性に優れること、及び調製に携わる時間の短縮等が可能となるばかりでなく、ワックス内での均一分散性が従来に比して格段に良いことから塗りむらを少なくし、レベリング性に優れた塗膜が得られるというような点で好適に使用され得る。

【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。

【0031】【参考例】この例では本発明の共重合体を製造するための典型的な方法を、パーフルオロアルキル化合物、ジシクロペニタニルアクリレートの二元共重合体の具体例にて説明する。

【0032】ガラス製反応容器（内容積500m1）中に $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_\text{F}_2$ （n=6～12、平均8）72g、ジシクロペニタニルアクリレート48g、ターベン280gを入れ、窒素雰囲気下で攪拌しつつ50℃まで昇温し、系内を均一にする。次に、アソビスイソブチロニトリル1.2gを加え、30分間で85℃まで昇温を行い、同温度にて7時間共重合反応せしめる。得られた界面活性剤は固体分濃度30.2重量%であった。

【0033】以下、第1表～第2表に示された単量体を所定量用いて、上記したのと同様にして、それぞれ共重合体を得た。尚、第1表及び第2表において、F Aは $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 、F S Aは $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 、I B Aはイソボルニルアクリレート、A D Aはアダマンチルアクリレート、A M Aはアダマンチルメタクリレート、D C P Aはジシクロペニタニルアクリレート、S t Aはステアリルアクリレート、E H Aは2-エチルヘキシルアクリレート、1-B Aはイソブチルアクリレート、C H M Aはシクロヘキシルメタクリレート、N-M A M IはN-メチロールアクリルアミド、D C P E Aはジシクロペニテニルアクリレート、S 1 Aはポリジメチルモノビニルシロキサン〔前記単量体（D）として最初に例示したもの〕をそれぞれ示すものとする。

【0034】【実施例1～8及び比較例1～4】上記参考例で得た共重合体を用い下記試験A～Eをそれぞれ行い、その結果を同じく第1表～第2表に示した。

【0035】試験A：レベリング性試験

大きさ300mm×450mmのIIS K 5400に準じた一般自動車用アクリルメラミン樹脂白色塗装鉄板を使用し、これに第1表～第2表に示した各界面活性剤をスponジで塗布し、風乾後、乾いた布で空拭きを行なった。この鉄板の表面の塗りむらの程度を目視で観察し、本発明の界

面活性剤を界面活性能の指標の一つであるレベリング性の点から評価を行った。その結果を第1表～第2表に示した。

【0036】評価基準

◎：レベリング性優秀。
○：〃 良好。

【0037】

△：〃 やや良好。
×：〃 不良。

10 試験B：撥水性試験

上記試験A終了後の鉄板表面の水の接触角をゴニオメーター（エルマー光学社製、接触角測定用顕微鏡）で測定した。その結果を第1表～第2表に示した。尚、接触角の数値は大きい程、撥水性が良好であることを示す。

【0038】試験C：撥水耐久性試験

上記試験B終了後の鉄板を25℃の水中に72時間浸漬後風乾し、表面の撥水性を試験Bと同様の方法で測定し、水中浸漬前の撥水性と比較した。その結果を第1表～第2表に示した。

20 【0039】評価基準

◎：水中浸漬前の撥水性の90～100%を維持。
○：〃 80～90%未満を維持。

【0040】

△：〃 60～80%未満を維持。
×：〃 60%以下である。

試験D：撥油性試験

上記試験A終了後の鉄板表面のカーボンプラックの接触角を上記試験Bと同様の方法で測定した。その結果を第1表～第2表に示した。接触角の数値は大きい程、撥油性が良好であることを示す。

【0041】試験E：防汚性試験

カーボンプラック粉末1重量部に潤滑油0.1重量部を含浸させ、これを激しく攪拌している99重量部の水中に投入し、分散させた。この分散液1m1を試験D終了後の鉄板表面に置き、一晩風乾後、乾いた布で軽く拭き取った後の汚れの残り具合を目視で観察した。その結果を第1表～第2表に示した。

【0042】評価基準

◎：汚れが全く残らない。
○：汚れがわずかに残る。

【0043】

△：汚れが少し残る。
×：汚れがかなり残る。

【0044】

【表1】

第1表

		界面活性剤 (共重合割合: 重量%)	試験				
			A	B	C	D	E
実 験 例	1	PA/IBA=60/40	△	110	○	32	○
	2	PA/ADA=60/40	○	110	○	40	○
	3	PA/DCPA=60/40	△	107	○	40	○
	4	PA/DCPA=60/40	○	115	○	40	○
	5	PA/DCPA/UCPBA=57/38/5	○	120	○	47	○
	6	PA/AMA/m-HM=68/32/10	○	123	○	43	○
	7	PA/DCPA/DCPBA/SIA=51/25/5/3	○	129	○	55	○
	8	PA/DCPA/DCPBA/SIA=52/14/11/2	○	120	○	50	○

【0045】

【表2】

第2表

		界面活性剤 (共重合割合: 重量%)	試験				
			A	B	C	D	E
比 較 例	1	PA/SIA=60/40	×	110	×	35	×
	2	PA/EEA=60/40	×	90	×	34	×
	3	PA/I-BA=60/40	×	65	×	32	×
	4	PA/CHMA=60/40	×	70	×	30	×

【0046】白色塗装された普通自動車表面を洗剤で充分洗浄した後、実施例7の界面活性剤(固形分)1重量部、カルナバロウワックス5重量部、ポリテトラフルオロエチレン14重量部、ターベン80重量部を配合して得られた艶出し剤と、それから実施例7の界面活性剤1重量部を除いた艶出し剤をそれぞれ右側、左側に塗布し40風乾後拭き取った。そのまま一か月間走行した後、水洗

し、汚れの残り具合、水垢の発生程度を目視観察した。この車を更に一か月走行し、水洗し、汚れの残り具合、水垢の発生程度を目視観察した。これらの観察結果を総合し、防汚耐久性の評価を行った。

【0047】本発明実施例7の界面活性剤を配合して得られた艶出し剤を塗布した右側は、防汚耐久性に著しく優れているのに対し、左側はその耐久性が著しく劣つたものであった。

【0048】
30 【発明の効果】本発明の界面活性剤は、界面活性能の一つであるレベリング性が従来のフッ素系共重合体界面活性剤に比べて優れている。従って例えば本発明の界面活性剤とワックスからなる艶出し剤は、防汚性、撥水撥油性、そしてこれらの耐久持続性に優れ、更に塗りむらを少なくし得るレベリング性に優れるという顕著な効果を有している。

【0049】本発明の界面活性剤は、従来の用途はもとより、高度の防汚性、撥水撥油性が要求される自動車車体用ワックス、航空機機体用ワックスの添加剤として特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 3/00

1 1 2 A 9049-4H